

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 12 月 11 日 (11.12.2003)

PCT

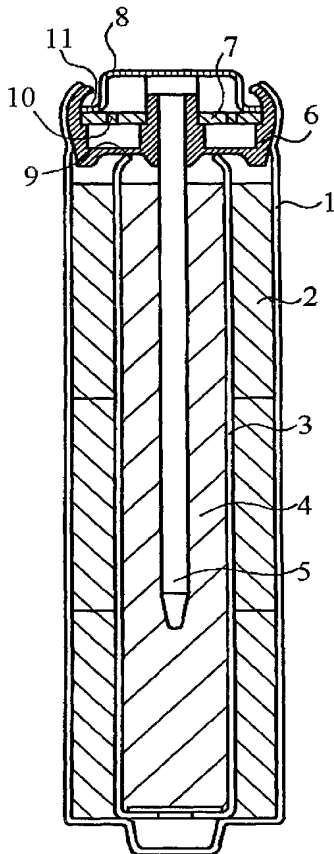
(10) 国際公開番号
WO 03/103080 A1

- (51) 国際特許分類: H01M 6/08, 4/06, 4/52 (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 宮本 邦彦 (MIYAMOTO, Kunihiro) [JP/JP]; 〒134-0083 東京都江戸川区 中葛西一丁目 2 8 番 1 号 2 0 7 Tokyo (JP).
(21) 国際出願番号: PCT/JP03/06699 入江 周一郎 (IRIE, Shuichiro) [JP/JP]; 〒232-0016 神奈川県 横浜市 南区宮元町一丁目 2 1 番 1 号 9 0 7 Kanagawa (JP). 柏崎 永記 (KASHIWAZAKI, Eiki) [JP/JP]; 〒379-0224 群馬県 碓氷郡 松井田町大字 人見 1 4 7 - 2 - 2 0 2 Gunma (JP). 岡山 定司 (OKAYAMA, Teiji) [JP/JP]; 〒370-0875 群馬県 高崎市 藤塚町 2 4 2 番 2 A 2 0 3 Gunma (JP).
(22) 国際出願日: 2003 年 5 月 28 日 (28.05.2003)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ: 特願 2002-159393 2002 年 5 月 31 日 (31.05.2002) JP
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東芝電池株式会社 (TOSHIBA BATTERY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒140-0004 東京都 品川区 南品川三丁目 4 番 1 0 号 Tokyo (JP).
(74) 代理人: 松山 允之 (MATSUYAMA, Masayuki); 〒220-0003 神奈川県 横浜市 西区楠町 2 7 - 9 横浜ウエストビル 3 0 1 号 Kanagawa (JP).

[続葉有]

(54) Title: SEALED NICKEL-ZINC PRIMARY CELL

(54) 発明の名称: 密閉形ニッケル亜鉛一次電池



(57) Abstract: An alkali primary cell excellent in high-rate discharge characteristic and less in internal pressure rise due to hydrogen produced in overdischarge. A sealed nickel-zinc primary cell having a container that contains at least a positive electrode including a positive electrode active material of a nickel higher oxide, a negative electrode including a negative electrode active material of zinc or its alloy, a separator, and an electrolyte, characterized in that 3 to 7 mass% of manganese dioxide based on the nickel higher oxide is added to the positive electrode, and the ratio (negative electrode theoretical capacity/positive electrode theoretical capacity) of the theoretical capacity of the negative electrode to the theoretical capacity of the positive electrode ranges from 1.2 to 1.0.

(57) 要約: 本発明は、ハイ・レート放電特性において優れ、かつ、過放電時での水素発生による内圧上昇の少ないアルカリ一次電池を実現することを目的としている。本発明の電池は、容器にニッケル高次酸化物を正極活物質とする正極と、亜鉛もしくはその合金を負極活物質とする負極と、セパレータと、電解液とを少なくとも収容した密閉型ニッケル亜鉛一次電池において、前記正極において二酸化マンガンを前記ニッケル高次酸化物に対して3~7質量%添加し、かつ、前記負極の理論容量と前記正極の理論容量との比(負極理論容量/正極理論容量)を1.2~1.0の範囲としたことを特徴とする密閉型ニッケル亜鉛一次電池である。



WO 03/103080 A1



(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

規則4.17に規定する申立て:

— USのための発明者である旨の申立て (規則4.17(iv))

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

密閉型ニッケル亜鉛一次電池

5 技術分野

本発明は、密閉型ニッケル亜鉛一次電池に関する。

背景技術

一般に従来のアルカリ電池用の正極活物質としては、主として二酸化マンガ
10 が用いられて来た。ところが、最近のさまざまな携帯電子機器の発達が目覚しく、
特に高出力を必要とする機器が増加しているため、従来最も一般的に用いられて
いるアルカリマンガン電池よりもハイ・レート放電特性に優れる電池が期待され
ている。

一方、オキシ水酸化ニッケルを主構成材料とする正極と、亜鉛を主成分とする
15 合金を用いた負極とセパレータと金属缶を具備する密閉式アルカリ亜鉛二次電池
が知られている（英国特許 3 6 5 1 2 5 号）。この電池は、（１）電池電圧が 1 .
7 3 V と高いこと、（２）放電カーブに平坦性があること、（３）ハイ・レート放
電における利用率が高いこと、などの優れた面を有している電池として知られて
いる。しかしながら、この電池は、連続あるいは不連続の放電において、電気容
20 量が著しく減少してしまうという問題があった。

また、水酸化ニッケルを正極活物質とし、亜鉛を負極活物質とするインサイド
アウト型ニッケル亜鉛二次電池も知られている（特開 2 0 0 0 - 6 7 9 1 0 号公
報）。ところでかかる電池においては、充放電サイクルを繰り返すことにより充電
時に正極から酸素ガスが発生し、電池内圧が上昇して電解液が漏液するおそれ
25 あるという問題を抱えている。また、この電池においては、正極と負極の理論容
量比を 1 : 2 としており、高容量を達成することは困難である。

さらに、アルカリ電池において二酸化マンガんとオキシ水酸化ニッケルを混合
して使用することにより、高温保存後の強負荷放電特性を改善することが知られ

ている（特開 2000-48827 号）。すなわち、この発明では、正極合剤として、二酸化マンガとオキシ水酸化ニッケルを、これらの配合比が二酸化マンガン 20～90 重量部、オキシ水酸化ニッケル 80～10 重量部となるように混合して用いている。ところでこの発明のように二酸化マンガを主体とした合剤を用いると二酸化マンガ特有の 1.1 V 付近にプラトーを生じるため、ハイ・レート放電容量にばらつきを生じやすくなり、その結果、低温になると特にハイ・レート放電特性が劣化して電池の使用に支障を来すようになる。

これらの状況に鑑みて、本出願人は、デジタルカメラなどハイ・レート放電特性を要求する機器では、正極合剤としてオキシ水酸化ニッケルを主体とすることが好ましいことに着目し、オキシ水酸化ニッケルを正極活物質とするニッケル亜鉛一次電池について、特許出願を行っている（特願平 2000-351812）。

このニッケル亜鉛一次電池は、ハイ・レート放電特性において極めて優れていることを確認しているが、特に正極合剤の活物質としてオキシ水酸化ニッケルのみを用いた電池においてはさらに次の点で未だ改善の余地が残されている。

（１）中空状の正極成形体作製の際、型への付着が多く十分な成形性を維持したものが得られない、これは、ロー・レート放電時の放電容量を減らすものとなる。また過放電時の負正極理論容量比の設計上も不利になる。

（２）ハイ・レート放電特性を考慮すると、負極理論容量を正極理論容量で割った値である負正極理論容量比 ≥ 1.0 が好ましいが、負正極理論容量比が高くなるにつれて過放電時に負極の亜鉛が多く残るようになる為、正極からの水素ガス発生量が増える。一方、電池作製の際は、正負極の重量を管理して作製し負極容量と正極容量との比の設計することになるが、その公差として ± 0.1 程度となるため、最小値を 1.0 程度に設定した場合、最大値は 1.2 程度となる。しかしながら、負正極理論容量比が 1.1 を超えると、過放電時の水素ガス発生量が多くなるため、電池設計上安全弁の弁作動圧を上げないと密閉性が保てなくなる。通常一次電池の安全弁の弁作動圧は 5～8 MPa 程度に設定されるが、これを超える弁作動圧に設定するのは安全上問題がある。

発明の開示

本発明は上記従来技術の問題点を解決するために成されたものであり、ハイ・レート放電特性において優れ、かつ、過放電時での水素発生による内圧上昇の少ないアルカリ電池を実現することを目的としている。

本発明は、容器にニッケル高次酸化物を正極活物質とする正極と、亜鉛もしくはその合金を負極活物質とする負極と、セパレータと、電解液とを収容した密閉型ニッケル亜鉛一次電池において、

前記正極において二酸化マンガンを前記ニッケル高次酸化物に対して 2.3～7 質量% 添加し、かつ、前記負極の理論容量と前記正極の理論容量との比（負極理論容量／正極理論容量；以下負正極理論容量比と略称する）を 1.2～1.0 の範囲としたことを特徴とする密閉型ニッケル亜鉛一次電池である。

前記本発明において、前記正極活物質が、亜鉛およびコバルト単独もしくはこれらを共晶させたオキシ水酸化ニッケルであることが好ましい。さらに、前記正極活物質が表面にコバルト高次酸化物層で被覆された亜鉛およびコバルト単独もしくはこれらを共晶している複合オキシ水酸化ニッケルであることが好ましい。

このような密閉型ニッケル亜鉛一次電池は、本来のハイ・レート放電を損なうことなく、過放電時の内圧上昇を抑制することが出来るため、その工業的価値は非常に大きい。

図面の簡単な説明

第 1 図は実施例に係る亜鉛アルカリ電池の要部構成を示す断面図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の電池の詳細な実施の形態について、図面を参照しながら詳細に説明する。図 1 は、本発明をいわゆるインサイドアウト構造（電池缶体が正極側、電池蓋側が負極側となっている構造）と呼ばれている J I S 規格の L R 6 形（単 3 形）の電池に応用した例である。

図において1は、正極端子を兼ねる有底円筒形の金属缶であり、この金属缶1の内部に中空円筒状の正極活物質を含有する正極合剤2が収容されている。この正極合剤2の中空内部には不織布などからなる有底円筒状のセパレータ3を介して、ゲル状亜鉛負極材料4が充填されている。そして、この負極材料4には金属棒からなる負極集電棒5が挿着され、この負極集電棒5の一端は負極材料4の表面から突出してリング状金属板7及び陰極端子を兼ねる金属封口板8に電氣的に接続されている。そして、正極となる金属缶1内面と、負極集電棒5の突出部外周面には、二重環状のプラスチック樹脂からなる絶縁ガスケット6が配設され、これらは絶縁されている。リング状金属板7及び金属封口板8には、安全弁作動時にガス流出口となる孔10、11が形成されており、絶縁ガスケット6には、電池内圧が所定圧力以上に上昇した場合、その一部を開裂させてガスを流出させ内圧を低下させるための安全弁膜9が具備されている。また、金属缶1の開口部はかしめられて液密に封止されている。

以下に、本発明の正極材料、負極材料、及び電解液について詳細に説明する。

(正極材料)

本発明で用いる正極活物質は、オキシ水酸化ニッケル粒子を主体とする。

さらに、亜鉛もしくはコバルト単独あるいはその両方を共晶しているオキシ水酸化ニッケルは、低電解液比率でもその構造変化を少なくできるので好ましい。

オキシ水酸化ニッケルに共晶させる亜鉛もしくはコバルトの量としては、1～7質量%の範囲が好ましい。亜鉛の量がこの範囲を下回ると、正極が膨潤しやすくなるため放電容量が低下する。また、条件によっては、正極の膨潤の度合いが大きくなることもあり、電池の形状が変化する。一方、この範囲を上回ると、相対的にニッケル純度が低下し高容量化に適さなくなる。

また、水酸化ニッケル表面に、さらに高導電性の高次コバルト化合物を被着させた複合オキシ水酸化物とすることが、オキシ水酸化ニッケル粒子同士の電子導電性を確保する理由で好ましい。

前記表面に被着するコバルト化合物としては、出発原料として例えば、水酸化コバルト ($\text{Co}(\text{OH})_2$)、一酸化コバルト (CoO)、三酸化二コバルト (Co_2O_3)、

○ $2O_3$)、などをあげることができ、これを酸化処理してオキシ水酸化コバルト($CoOOH$)、四酸化三コバルト(Co_3O_4)などの高導電性高次コバルト酸化物に転化させる。

上記本発明の正極活物質は、例えば次の方法によって製造することができる。

- 5 亜鉛及びコバルトをドーブした水酸化ニッケル粒子に、水酸化コバルトを添加し、大気雰囲気中で攪拌しながら水酸化ナトリウム水溶液を噴霧する。引き続きマイクロウェーブ加熱を施すことにより水酸化ニッケル表面にコバルト高次酸化物の層が形成された複合水酸化ニッケル粒子が生成する。さらに、この反応系に次亜塩素酸ナトリウムなどの酸化剤を添加して酸化を進め、コバルト高次酸化物
- 10 が被着した複合オキシ水酸化ニッケルを製造することができる。これによって導電性が極めて優れた正極活物質を得ることができる。

- かかる際に用いるコバルト粒子あるいはコバルト化合物粒子は、比表面積が $2.5 \sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$ である水酸化コバルトを用いることが好ましい。コバルト粒子あるいはコバルト化合物粒子としてこの範囲のものを採用することによって水酸化ニッケルと水酸化コバルトとの接触面積が確保され、正極の利用率の向上につながる。このような正極合剤の製造については、特開平10-233229号公報、特開平10-275620号公報、特開平10-188969号公報などに説明されており、本発明においてもこれらの正極合剤の製造方法を採用することができる。

- 20 また、上記ニッケル水酸化物の正極活物質にY、Er、Yb、Caの化合物を添加することにより、貯蔵時の容量維持率を改善することができる。本発明において用いられる上記化合物としては、例えば Y_2O_3 、 Er_2O_3 、 Yb_2O_3 、などの金属酸化物、および CaF_2 などの金属フッ化物があげられる。これらの金属酸化物および金属フッ化物は、正極活物質であるニッケル水酸化物に対して、
- 25 $0.1 \sim 2$ 質量%の範囲で用いることができる。金属酸化物もしくは金属フッ化物の配合量が上記範囲を下回った場合、貯蔵特性の改善効果が得られず、一方配合量が上記範囲を上回った場合、相対的に正極活物質の量が減るので高容量化に適さなくなるため好ましくない。

本発明は、上記ニッケル高次酸化物からなる正極活物質に二酸化マンガンを添

加し、過放電時の水素ガスの発生を抑止するものである。本発明において、ニッケル高次酸化物に添加する二酸化マンガンとしては、一般のアルカリ電池において用いられている電解二酸化マンガンなどを使用することができる。この二酸化マンガンの添加量は、ニッケル高次酸化物に対して3～7質量%の範囲が好ましい。この添加量が前記範囲を下回った場合には、電池の過放電時の水素ガス発生を抑止のに十分ではなく、一方、添加量が上記範囲を上回った場合、ハイ・レート特性、特に低温環境におけるハイ・レート特性が悪化し好ましくない。

本発明においては、正極の導電性や成形性を改善するために、正極材料に炭素粒子を含有させることが望ましい。

かかる炭素粒子としては、例えばアセチレンブラック、カーボンブラック、人工黒鉛、天然黒鉛等等を用いることができる。配合量は、正極活物質：炭素粒子＝100：3～10（質量比）の範囲が適切である。炭素粒子の配合比がこれより高いと活物質量が相対的に減少するため高容量化に適さなくなり、一方、炭素粒子の配合比がこれより低いと電子導電性や成形性が低下するので高出力特性に適さなくなる。

また、本発明の正極合剤には、正極合剤を成形する際に保形性を高め、成形作業中および電池内で保形性を維持するために、バインダーを添加することが好ましい。かかるバインダーとしては、例えばポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、PVdFの水素もしくはフッ素のうち、少なくとも1つを他の置換基で置換した変性PVdF、フッ化ビニリデンー6フッ化プロピレンの共重合体、ポリフッ化ビニリデンーテトラフルオロエチレンー6フッ化プロピレンの3元共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン等を用いることができる。このバインダーの添加量は、正極合剤に対して、0.05～0.5質量%の範囲が好ましい。この添加量が、この範囲を下回った場合、バインダー添加効果が発揮されず、電池製造の歩留まりが低下する。一方、バインダー配合量がこの範囲を上回った場合、電池の容量が損なわれるため、好ましくない。

さらに、正極材料の成型時に、成形を容易にするために、正極合剤に潤滑剤を添加することもできる。かかる潤滑剤としては、黒鉛、ステアリン酸などが挙げ

られる。添加量は、正極合剤に対して、0.05～1.0質量%の範囲が適切である。

(負極材料)

- 5 本発明で用いられる負極材料は、負極活物質である亜鉛合金を主成分とする負極材料であり、公知の二酸化マンガナー亜鉛一次電池で使用されている亜鉛ゲルを用いることができる。負極材料をゲル状とするためには、電解液及び増粘剤から電解液ゲルを調整し、これに負極活物質を分散させることにより容易により容易にえることができる。
- 10 本発明において用いる亜鉛合金は、無汞化亜鉛合金として知られている水銀及び鉛を含まない亜鉛合金を用いることができる。具体的には、インジウム0.06質量%、ビスマス0.014質量%、アルミニウム0.0035質量%を含む亜鉛合金が、水素ガス発生抑制効果があり望ましい。特にインジウム、ビスマスは放電性能を向上させるため望ましい。
- 15 負極作用物質として純亜鉛ではなく亜鉛合金を用いる理由は、アルカリ性電解液中での自己溶解速度を遅くし、密閉系の電池製品とした場合の電池内部での水素ガス発生を抑制して、漏液による事故を防止するためである。
- また、亜鉛合金の形状は、表面積を大きくして大電流放電に対応できるように粉末状とすることが望ましい。本発明において好ましい亜鉛合金の平均粒径は、
- 20 100～350 μm の範囲が好ましい。亜鉛合金の平均粒径が上記範囲を上回った場合、表面積が比較的小さくなり大電流放電に対応することは困難になる。また、平均粒径が上記範囲を下回った場合、電池組み立て時の取り扱いが難しく、電解液及びゲル化剤と均一に混合することが困難になるばかりでなく、表面が活性であることから酸化されやすく不安定である。
- 25 また、本発明において用いられる増粘剤としては、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸塩、CMC、アルギン酸などを用いることができる。特に、ポリアクリル酸ナトリウムが、強アルカリに対する安定性が良いため好ましい。

(電解液)

本発明で用いられる電解液は、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどのアルカリ塩を溶質として用いた水溶液が好ましく、特に、水酸化カリウムを用いることが、好ましい。

また、本発明においては、上記水酸化カリウムなどのアルカリ塩を水に溶解して電解液とするが、さらに電解液中に亜鉛化合物を添加することが望ましい。かかる亜鉛化合物としては、酸化亜鉛、水酸化亜鉛などの化合物が挙げられるが、特に酸化亜鉛が好ましい。

電解液として少なくとも亜鉛化合物を含有するアルカリ性水溶液を用いるのは、アルカリ性水溶液中での亜鉛合金の自己溶解が酸性系の電解液と比較して格段に少なく、更には亜鉛合金のアルカリ性電解液中での自己溶解を亜鉛化合物、例えば酸化亜鉛を溶解して亜鉛イオンを予め存在させておくことにより更に抑制するためである。

そして本発明においては、上述したようにニッケル亜鉛一次電池において正極活性物質に二酸化マンガンを添加することによって、ハイ・レート放電、及び過放電時のガス発生抑止において優れた電池を実現するものであり、以下に、このような電池の製造方法について過程を追って詳細に説明する。

(1) 正極合剤の作製

所用の原料を用いて表面にコバルト高次酸化物を配した複合水酸化ニッケル粒子を作製し、更に酸化剤を添加して、コバルト高次酸化物を配した複合オキシ水酸化ニッケルを製造する。これが複合オキシ水酸化ニッケル粒子であることの確認は、XRDによる同定と、硫酸第一鉄アンモニウム／過マンガン酸カリウムの逆滴定でNiのほぼ総量が3価になっていることで確認できる。またこの時の複合オキシ水酸化ニッケルのNi純度を、EDTA滴定とICP分析によって測定・算出し、以下の電池設計の基礎データとする。

正極成形体は、上記正極活物質、二酸化マンガ、炭素質導電材、バインダー、電解液、及び所望により潤滑材などから構成される。これらの材料を以下の工程によって正極合剤として成形する。

ドライ攪拌：正極活物質であるオキシ水酸化ニッケル粉末に、二酸化マンガ

粉末、及び黒鉛粉末を所要の量で加え万能攪拌ミキサーにてドライ攪拌する。攪拌時間は、約5分間程度である。

ウェット攪拌：上記ドライ攪拌によって得られた混合粉末100質量部に対し、電解液を添加して万能攪拌ミキサーにてウェット攪拌する。この工程により、上記ドライ攪拌で混合した正極合剤成分粉末が、相互に凝着し成形可能となる。この工程において用いる電解液の量は、正極合剤成分100質量部に対して、2～7質量部程度であり、また、攪拌時間は、約5分間程度で十分である。

圧縮：次に、得られた混合物を双ロール・プレス機にて板状に圧縮する。このとき、この板状の被圧縮物の厚さが、1mm程度になるように、ロール状プレス機の圧力等を調整する。

破碎：続いてこの板状の被圧縮物を破碎機にて破碎する。

篩い分け：次に、22～100メッシュの自動篩分機にて分級して、粒径150～710 μ m程度の顆粒状正極合剤を得る。

混合攪拌：上記工程によって得られた顆粒状合剤に、潤滑剤であるステアリン酸化合物粉末を所定量添加して混合攪拌する。攪拌時間は、およそ5分程度で十分である。これによって顆粒状正極合剤を作製することができる。

正極合剤の成型：前記顆粒状正極合剤と、導電剤であって、かつ成形性および金型に対する離型性を付与する人造黒鉛粉末などを混合し、攪拌する。その後、JIS規格LR6形電池用に相当する正極合剤成形金型を使用して、中空円筒形の正極合剤を加圧成形する。

(2) 負極合剤の作製

無汞化亜鉛合金粉末と、酸化亜鉛添加水酸化カリウム水溶液（電解液）と、ゲル化剤とを、減圧下で攪拌・混合することにより、ゲル状亜鉛負極を調製する。

(3) セパレータの作製

ポリエチレン樹脂などの繊維からなる不織布を捲装し、その一部を加熱接着して円筒体を作製する。さらに、例えばポリエチレン樹脂シートから円板を打ち抜き、この円板を前記円筒体の一端に加熱接着して有底円筒状のセパレータを作製

する。

(4) アルカリ電池の組立

- 金属製の正極容器中に、前記工程で作製した中空円筒状をしている正極合剤を
5 収容し、次いで、この正極合剤の中空部にセパレータを配置する。そして、電解液を注入した後セパレータ内部にゲル状負極を注入する。そして、ゲル状負極内部に、絶縁ガasketなど所要の電池構成部材を嵌装し、一端部に陰極端子を兼ねる封口板を設けた負極集電棒の他端を挿入し、電池容器の開口部をかしめて、電池を組み立てる。
- 10 この電池の容器として、正極合剤と正極容器との接触抵抗が大きい場合には、正極容器内面に炭素質材料を含む塗料を塗布し、接触抵抗を低減することもできる。

実施例

- 15 以下本発明を実施例及び比較例に基づいて説明する。
- 大気雰囲気中で5%Zn、1%Coをドープした水酸ニッケル粒子100質量部に7質量部のCo(OH)₂を加え攪拌しながら10N NaOHを15質量部噴霧しながらマイクロウェーブによる加熱によって表面にコバルト高次酸化物を配した複合水酸化ニッケル粒子を作製し、更にこの系に次亜塩素酸ナトリウムを
20 加えて酸化を進め、コバルト高次酸化物を配した複合オキシ水酸化ニッケルとした。これが複合オキシ水酸化ニッケル粒子であることの確認は、X線粉末回折装置による同定と、硫酸第一鉄アンモニウム／過マンガン酸カリウムの逆滴定でNiのほぼ総量が3価になっていることから確認した。またこの時の複合オキシ水酸化ニッケルのNi純度は、EDTA滴定並びにICP分析によって測定したところ
25 54%であった。

上記方法によって得られた複合オキシ水酸化ニッケル正極活物質に、電解二酸化マンガン、カーボン及び電解液を添加して成形し正極合剤を形成した。ニッケル高次酸化物である複合オキシ水酸化ニッケルに添加するカーボン及び電解液の

量は、正極合剤の成形強度などを考慮し、下記の質量比で配合し、成形した。

複合オキシ水酸化ニッケル：カーボン：12N KOH＝100：6：5

また、複合オキシ水酸化ニッケルに添加する二酸化マンガンの量は、全く二酸化マンガンを追加しないものと、添加量を3質量%、5質量%、7質量%、9質量%、及び20質量%としたものの6種類の正極活物質を用意した。この正極活物質の成形体密度は、3.22 g/cm³程度であった。

負極については公知の二酸化マンガン－亜鉛一次電池の負極の無水銀、無鉛の亜鉛合金を用いて、負極合剤を形成した。負極合剤の亜鉛ゲル組成は次の様な組成とした。

10 亜鉛：吸水性バインダー：12N KOH＝100：1.5：55

この時の亜鉛ゲルの密度は2.70 g/cm³程度であった。

電解液としては、12NのKOH水溶液を用いた。

こうして得られた正極合剤、負極ゲルを質量測定しながら、負正極理論容量比が、1.31、1.20、1.10、1.02及び0.91となるように、缶の中に収め、電解液を注液し、集電体／ガス・リリース・ベントを具備した金属板／負極トップを、一体化した封口体でクリンプ封口して、図1に示すAAサイズのニッケル－亜鉛一次電池を作製した。

[試験例1]

20 上記方法で作製した30種類の電池について、25℃雰囲気下で3日間放置して活性化させた後、それぞれの電池を4個直列に接続し、25℃雰囲気下で4.0Vのカット・オフ電圧で1Wの出力の定電流放電を行ない、放電持続時間を測定した。その結果を、表1に示す。表1において、放電持続時間の単位は時間である。

[表 1]

4 直 1 W 連続放電特性 / 4. 0 V カット @ 2 5 d e g . C 単位 : h

MnO ₂ 添加量	負極理論容量 / 正極理論容量				
	1. 3 1	1. 2 0	1. 1 0	1. 0 2	0. 9 1
0 %	1 1. 1	1 0. 7	1 0. 3	9. 8	9. 0
3 %	1 1. 0	1 0. 6	1 0. 3	9. 7	9. 0
5 %	1 0. 9	1 0. 6	1 0. 3	9. 8	8. 7
7 %	1 0. 7	1 0. 6	1 0. 2	9. 6	8. 7
9 %	1 0. 5	1 0. 4	1 0. 2	9. 6	8. 9
2 0 %	1 0. 2	1 0. 3	1 0. 0	9. 6	8. 6

[試験例 2]

- 5 また、上記方法で作製した 3 0 種類の電池について、2 5℃雰囲気中で 3 日間放置して活性化させた後、それぞれの電池を 4 個直列に接続し、2 5℃雰囲気下で 4. 0 V のカット・オフ電圧で 3 W の出力の定電流放電を行ない、放電持続時間を測定した。その結果を、表 2 に示す。表 2 において、放電持続時間の単位は分である。

10 [表 2]

4 直 3 W 連続放電特性 / 4. 0 V カット @ 2 5 d e g . C 単位 : m i n

MnO ₂ 添加量	負極理論容量 / 正極理論容量				
	1. 3 1	1. 2 0	1. 1 0	1. 0 2	0. 9 1
0 %	1 2 0	1 1 7	1 1 6	1 1 1	8 2
3 %	1 2 0	1 1 8	1 1 6	1 1 1	8 0
5 %	1 1 7	1 1 5	1 1 4	1 0 9	8 0
7 %	1 1 0	1 1 3	1 1 0	1 0 5	7 3
9 %	1 0 0	9 8	9 5	9 0	6 0
2 0 %	8 0	7 8	7 7	7 0	5 8

- 15 アルカリ乾電池では、4 個の電池を直列に接続し 1 W で放電を行うことはミドル・レート放電に相当し、また 4 個の電池を直列に接続し 3 W で放電を行うことはハイ・レート放電に相当する。上記表 1 及び表 2 の結果から、ミドル・レートからハイ・レートにかけての放電特性は、負正極理論容量比を下げると低下することが明かとなった。これは、ミドル・レートからハイ・レートにかけての放電

が負極律速となっているためである。この領域の放電特性を向上させるためには、負正極理論容量比を 1.0 以上にするのが好ましいことが明かとなった。

〔試験例 3〕

- 5 前述の方法によって製作した 30 種類の各 100 個の電池 (単セル) に、20℃ の条件下で、10Ω の負荷で 3 日間放電を行ない、その間電池内圧の上昇によって安全弁が作動した電池の個数を計数した。安全弁は、6 MPa で作動するように設定した。これは、従来のアルカリ乾電池の安全弁作動圧とほぼ同じである。その結果を表 3 に示す。

10 〔表 3〕

100 セルの内の弁作動したセル @ 20℃, 10Ω × 3 days

MnO ₂ 添加量	負極理論容量 / 正極理論容量				
	1.31	1.20	1.10	1.02	0.91
0%	34	21	5	0	0
3%	19	0	0	0	0
5%	14	0	0	0	0
7%	11	0	0	0	0
9%	8	0	0	0	0
20%	3	0	0	0	0

- 表 3 の結果から、負正極理論容量比 1.0 を超えると、過放電時に負極の亜鉛が残るため、正極が水素発生電位に達し、正極から水素ガスが発生する。特に負正極理論容量比 1.3 を超えるものは負極の亜鉛が多量に残るため、従来の安全弁作動圧では設計上困難である。二酸化マンガンの添加は、0.8 V 以降の放電容量のマージンを持たせることができるため負正極実容量比上有利になるものと思われる。

- 20 また、二酸化マンガンはオキシ水酸化ニッケル単独で、正極成形体を作製するよりも成形型への粉の付着が少ない為、本来の形状と成形性をもった正極成形体を作製できる。このことは、正極利用率を向上させ、負正極実容量比上有利になるものと思われる。負正極理論容量比 1.2 以下で、二酸化マンガン 3% 以上が、過放電設計には有効である。

[試験例 4]

上記方法で作製した 30 種類の電池について、25℃雰囲気で 3 日間放置して活性化させた後、それぞれの電池を 4 個直列に接続し、0℃雰囲気下で 4.0V のカット・オフ電圧で 3W の出力の定電流放電を行ない、放電持続時間を測定した。その結果を、表 4 に示す。表 4 において、放電持続時間の単位は分である。

[表 4]

4 直 3 W 連続放電特性 / 4.0 V カット @ 0 deg. C 単位 : min

MnO ₂ 添加量	負極理論容量 / 正極理論容量				
	1.31	1.20	1.10	1.02	0.91
0%	44	42	41	39	30
3%	44	40	41	38	30
5%	43	41	38	37	26
7%	40	37	35	34	26
9%	25	22	22	16	13
20%	23	20	18	15	12

表 4 の結果から明らかなように、本願発明の電池において、低温でのハイ・レート放電では、負正極理論容量比が高いほど有利であり、また、二酸化マンガンの添加量が少ないほど有利であることが明かとなった。また、負正極理論容量比 1.0 以上、二酸化マンガンの 7% 以下が好ましいことも明かとなった。

以上の試験例 1 ないし試験例 4 の結果から、ハイ・レート特性、低温でのハイ・レート放電、過放電時の水素内圧上昇を考慮すると、負正極理論容量比 = 1.2 ~ 1.0 の範囲でかつ、前記正極に二酸化マンガンを 3 ~ 7% 添加することが非常に有効である。

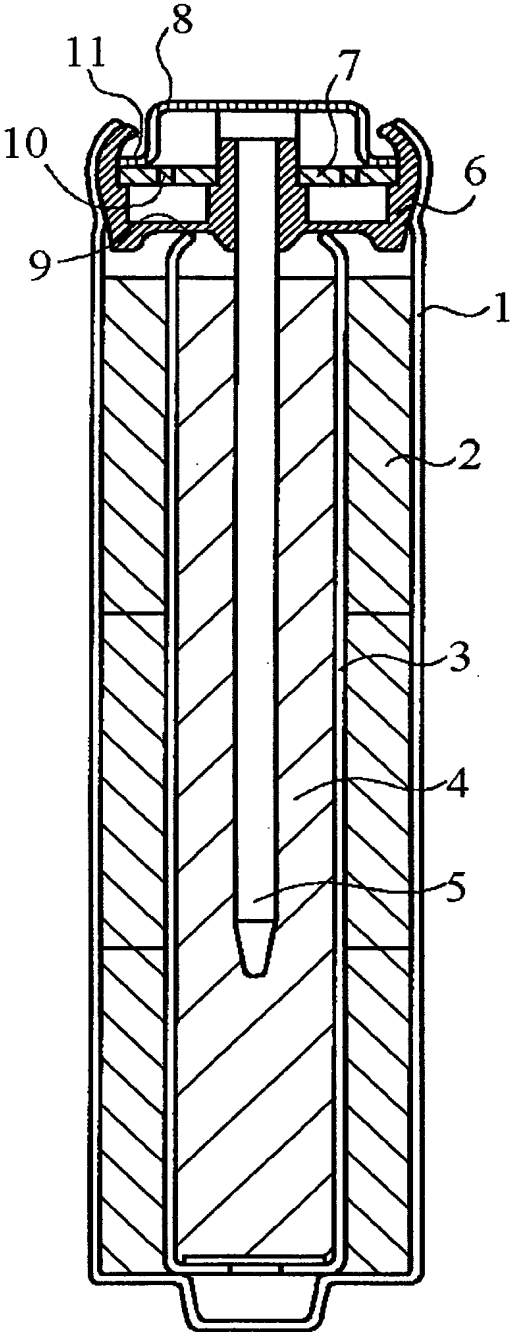
産業上の利用可能性

上記本発明によれば、ハイ・レート放電特性において優れ、かつ、過放電時の水素発生による内圧上昇の少ないアルカリ電池を実現することができた。

請 求 の 範 囲

1. 容器にニッケル高次酸化物を正極活物質とする正極と、亜鉛もしくはその合金を負極活物質とする負極と、セパレータと、電解液とを少なくとも収容した密閉型ニッケル亜鉛一次電池において、
前記正極において二酸化マンガンを前記ニッケル高次酸化物に対して3～7質量%添加し、かつ、前記負極の理論容量と前記正極の理論容量との比(負極理論容量/正極理論容量)を1.2～1.0の範囲としたことを特徴とする密閉型ニッケル亜鉛一次電池。
2. 前記正極活物質は、亜鉛およびコバルト単独もしくはこれらを共晶させたオキシ水酸化ニッケルであることを特徴とする請求項1記載の密閉型ニッケル亜鉛一次電池。
3. 前記正極活物質が表面にコバルト高次酸化物層で被覆された亜鉛およびコバルト単独もしくはこれらを共晶している複合オキシ水酸化ニッケルであることを特徴とする請求項1記載の密閉型ニッケル亜鉛一次電池の製造法。

第 1 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/06699

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ H01M6/08, H01M4/06, H01M4/52

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01M6/08, H01M4/06, H01M4/52

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-75354 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 15 March, 2002 (15.03.02), Full text (Family: none)	1-3
E, A	JP 2003-242990 A (FDK Kabushiki Kaisha), 29 August, 2003 (29.08.03), Full text (Family: none)	1-3

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
10 September, 2003 (10.09.03)

Date of mailing of the international search report
24 September, 2003 (24.09.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ H01M 6/08 H01M 4/06 H01M 4/52

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ H01M 6/08 H01M 4/06 H01M 4/52

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2002-75354 A (松下電器産業株式会社) 2002.03.15, 全文 (ファミリーなし)	1-3
EA	JP 2003-242990 A (エフ・ディー・ケイ株式会社) 2003.08.29, 全文 (ファミリーなし)	1-3

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10.09.03

国際調査報告の発送日

24.09.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

青木千歌子

4X

9351

電話番号 03-3581-1101 内線 3477